

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004657

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-075982
Filing date: 17 March 2004 (17.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 7 5 9 8 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 7 5 9 8 2

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2004001777
【提出日】 平成16年 3月17日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G01N 27/16
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 申 ウソク
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 伊豆 典哉
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 松原 一郎
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 村山 宣光
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 田嶋 一樹
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 邸 法斌
【特許出願人】
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【代表者】 吉川 弘之
【連絡先】 部署名 独立行政法人産業技術総合研究所 産学官連携部門中部
産学官連携センター 担当者 杉浦宏幸 電話番号 052－
736－7058
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を、熱電変換効果により電圧信号に変換し、それを検出信号として検出するマイクロガスセンサであって、基板に熱遮蔽のためのメンブレインを形成し、このメンブレイン上に、被検出ガスと接触して触媒反応を起こす触媒材と、この反応による発熱から発生する局所的な温度差を電圧信号に変換する熱電変換材料膜と、ガスセンサの安定したガス検出を促すための温度制御用のマイクロヒータとを形成し、且つ熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレイン上に形成したことを特徴とするマイクロ熱電式ガスセンサ。

【請求項 2】

熱電変換材料膜が、高温部と低温部を有する熱電対の片分である請求項 1 記載の熱電式ガスセンサ。

【請求項 3】

熱電変換材料膜が、高温部と低温部を有する熱電対であって、この熱電対を複数個有し、この複数個の熱電対が直列に接続されてなることを特徴とする請求項 1 記載の熱電式ガスセンサ。

【請求項 4】

基板の背面をウェットエッチングすることで厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以下のメンブレインとしたことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の熱電式ガスセンサ。

【請求項 5】

基板上にメンブレインを、複数個設けたことを特徴とする請求項 4 記載の熱電式ガスセンサ。

【請求項 6】

メンブレイン上にメンブレインに接触した状態で形成された絶縁膜と、この絶縁膜上に絶縁膜及びヒータに接触した状態で形成され、且つ絶縁膜とヒータとを密着させる密着膜と、を有し、前記ヒータと熱的に接触して触媒材層が形成され、それが絶縁膜により電氣的に絶縁されていることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の熱電式ガスセンサ。

【請求項 7】

熱電変換材料膜パターンを作製した後、高温熱処理することで、その結晶質を向上させたことを特徴とする請求項 1 記載の熱電式ガスセンサ。

【請求項 8】

熱電変換材料膜として、 SiGe 薄膜を形成した請求項 1 から 7 のいずれかに記載の熱電式ガスセンサ。

【請求項 9】

基板に熱遮蔽のためのメンブレインを形成し、このメンブレイン上に、熱電変換材料膜パターンを形成した後、ヒーターパターンを形成し、酸化膜の絶縁層を形成し、電極接触部のウィンドウを開けてから配線パターンを形成し、次いで、基板の背面をウェットエッチングすることで基板上に形成した薄膜のみのメンブレインを作製することを特徴とするマイクロ熱電式ガスセンサの作製方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マイクロ素子化された熱電式ガスセンサ

【技術分野】

【0001】

本発明は、マイクロ素子化された熱電式ガスセンサに関するものであり、更に詳しくは、可燃性の混合ガスからガス種を高精度で識別することができ、しかも簡単な構成で且つ安価な接触燃焼式マイクロガスセンサに関するものである。本発明は、マイクロヒータ技術を利用した接触燃焼式ガスセンサの技術分野において、低消費電力、高感度の濃度測定、及び高速応答を可能にする新しいタイプのマイクロ熱電式ガスセンサを提供するものである。

【背景技術】

【0002】

ガスセンサの安定した動作のためには、センサ素子を高温に加熱する必要がある。そのための従来のヒータは、セラミック基板上に、厚さ数十 μm の厚膜の白金抵抗体等を印刷することにより形成されていた。そのセンサ素子は、小型化が困難なうえに、セラミック基板全体が加熱されてしまうため、昇温の応答性が数分と悪く、消費電力も数ワットと大きいという問題があった。近年、シリコンの異方性エッチング技術等を用いた微細加工技術により作製された、マイクロヒータは、例えば、ガスセンサ、赤外線センサ、流量計等のセンサ素子に幅広く用いられている。

【0003】

例えば、一般的な半導体式ガスセンサには、ガスの濃度で抵抗が変化する感応膜を用いるものがあるが、この感応膜は、通常200℃以上に加熱しないと活性化しない。このため、センサの応答性は、ヒータの性能に依存する。このガスセンサに、熱容量を極めて少なくしたマイクロヒータを適用することで、数十msで応答するガスセンサも実現可能であり、この技術に関しては、代表的な解説書がある（非特許文献1～2参照）。

【0004】

半導体マイクロセンサに機能膜を形成する方法としては、半導体基板上に形成された窒化珪素等の絶縁膜からなるメンブレイン上に、触媒添加した金属酸化物からなる機能膜を直接塗布形成する方法が最も代表的である（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

マイクロヒータを用いたガスセンサの作製技術は、約10年の歴史を持つ。マイクロヒータを普通に基板上に作製すると、その発熱エネルギーは、簡単に基板の方に逃げてしまうため、いわゆるMEMS加工等を用いて、熱の遮断又は熱容量の最小化を可能とする技術が広く使われてきた。すなわち、シリコンウェーハの片面にマイクロヒータ部、電極部等の素子部を作製し、その後、裏面を化学エッチングすることでメンブレイン構造を作り、最後に、ガスとの反応を行う部分を素子の上に形成する、という3段階のプロセスが、最も一般的で、簡単な手法として使用されている。このマイクロヒータを用いたマイクロガスセンサは、大きく分けて、半導体式と接触燃焼式が報告されている。

【0006】

マイクロヒータ技術を利用した半導体式ガスセンサについては、数多くの論文が報告されているが、ガス検知素子部の材料、例えば、貴金属を添加した SnO_x の酸化物半導体を信頼性高く作製することは極めて困難である。このガス検知用の酸化物半導体を安定に作製するために高温で焼成しようとする、マイクロヒータ、マイクロパターン化した配線等の特性が悪くなる等の問題がある。

【0007】

マイクロヒータ技術を利用した接触燃焼式ガスセンサとしては、例えば、接触燃焼式ガスセンサ（非特許文献3参照）が挙げられる。この接触燃焼式ガスセンサは、シリコン基板上に所定の肉厚を持つ二つのメンブレイン上にガス検知素子と補償素子とが別々に設けられ、ガス検知素子部で可燃性ガスを燃焼する際に発生する燃焼熱を白金等の抵抗変化によって検出することで可燃性ガスを検知又は検量する。しかしながら、抵抗変化を用いた

ガス検出装置にあっては、その精度を高めるためには、マイクロヒータの温度を極めて高い精度で維持しなければ、低濃度のガス検知ができなくなる。

【0008】

それは、小さな温度変化に対しての抵抗変化分がそれほど大きくないためである。また、レファレンス（比較素子又は補償素子に対応する）を組み込んだブリッジ回路を用いていたため、ガス検出装置の構成が複雑になっていた。更に、水素、一酸化炭素、メタン等の混合ガスからなる可燃性ガスのガス種を識別する場合に、混合ガスの中から特定のガスのみを選択的に検出することが難しい。このため、数種類のガスを選択的に検出するためのセンサ構造を設けて、それからの信号を情報処理しなければならない、構成が複雑になるとともに、高価なものとなっていた。

【0009】

その他に、マイクロヒータ技術を利用した接触燃焼式ガスセンサとしては、触媒燃焼式ガスセンサが挙げられる（例えば、特許文献2参照）。このガスセンサは、低温部がメンブ레인上ではなく、基板上に形成されていたため、高温部の温度上昇が安定せず、応答速度が遅いという問題点がある。また、ガス選択性を与える構造に関しては、触媒温度の空間的な制御が極めて難しいため、各々の可燃性ガスを区別し、且つ定量することは難しい。

【0010】

更に、このセンサは、構造が複雑であるため、製造が難しく、信号処理も複雑であり、そのために、周辺回路も多く必要となる。温度差を発生させる構造に関しては、低温部がメンブ레인上ではなく、基板上に形成されているために可燃性ガスに対してより大きなセンサ電圧出力を得ることができるが、周辺温度の変化等によって基盤温度が変化すると、基準点となる温度が変わる。出力を高めるには、このような構造よりは、この方法でいうサーモパイル部材に、熱電変換材料を積極的に用いる必要がある。このように、従来のセンサは、低消費電力、高感度の濃度測定、及び高応答性の点で改善すべき多くの問題があり、当技術分野では、それらの問題を解決することが可能な新しい技術の開発が強く求められていた。

【0011】

【特許文献1】特開平8-278274号公報

【特許文献2】特開2001-99801号公報

【非特許文献1】Microsensors MEMS and Smart Devices, J.W. Gardner, 280-300項, 2001年

【非特許文献2】John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, ISBN 0-471-86109-X

【非特許文献3】日経エレクトロニクス、117-118頁、2003年11月号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記問題を解決することが可能で、熱電式ガスセンサのマイクロ素子化を可能とする新しい技術を開発することを目指して鋭意研究を重ねた結果、熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレン上に形成することで、低消費電力、高速応答で、高感度の濃度計測を可能とするガスセンサ素子の実現できることを見出し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。本発明は、低消費電力、高感度の濃度測定及び高速応答を可能にするマイクロ素子化された熱電式ガスセンサを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を、熱電変換効果により電圧信号に変換し、それを検出信号として検出するマイクロガスセンサであって、基板に熱遮蔽のため

のメンブレインを形成し、このメンブレイン上に、被検出ガスと接触して触媒反応を起こす触媒材と、この反応による発熱から発生する局所的な温度差を電圧信号に変換する熱電変換材料膜と、ガスセンサの安定したガス検出を促すための温度制御用のマイクロヒータとを形成し、且つ熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレン上に形成したことを特徴とするマイクロ熱電式ガスセンサ。

(2) 熱電変換材料膜が、高温部と低温部を有する熱電対の片分である前記(1)記載の熱電式ガスセンサ。

(3) 熱電変換材料膜が、高温部と低温部を有する熱電対であって、この熱電対を複数個有し、この複数個の熱電対が直列に接続されてなることを特徴とする前記(1)記載の熱電式ガスセンサ。

(4) 基板の背面をウェットエッチングすることで厚さ $1\mu\text{m}$ 以下のメンブレインとしたことを特徴とする前記(1)から(3)のいずれか1項に記載の熱電式ガスセンサ。

(5) 基板上にメンブレインを、複数個設けたことを特徴とする前記(4)記載の熱電式ガスセンサ。

(6) メンブレイン上にメンブレインに接触した状態で形成された絶縁膜と、この絶縁膜上に絶縁膜及びヒータに接触した状態で形成され、且つ絶縁膜とヒータとを密着させる密着膜と、を有し、前記ヒータと熱的に接触して触媒材層が形成され、それが絶縁膜により電氣的に絶縁されていることを特徴とする前記(1)から(6)のいずれかに記載の熱電式ガスセンサ。

(7) 熱電変換材料膜パターンを作製した後、高温熱処理することで、その結晶質を向上させたことを特徴とする前記(1)記載の熱電式ガスセンサ。

(8) 熱電変換材料膜として、SiGe薄膜を形成した前記(1)から(7)のいずれかに記載の熱電式ガスセンサ。

(9) 基板に熱遮蔽のためのメンブレインを形成し、このメンブレイン上に、熱電変換材料膜パターンを形成した後、ヒーターパターンを形成し、酸化膜の絶縁層を形成し、電極接触部のウィンドウを開けてから配線パターンを形成し、次いで、基板の背面をウェットエッチングすることで基板上に形成した薄膜のみのメンブレインを作製することを特徴とするマイクロ熱電式ガスセンサの作製方法。

【0014】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明のマイクロ熱電式ガスセンサは、基板に熱遮蔽のためのメンブレインを形成し、このメンブレイン上に、被検出ガスと接触して触媒反応を起こす触媒材と、この反応による発熱から発生する局所的な温度差を電圧信号に変換する熱電変換材料膜と、ガスセンサの安定したガス検出を促すための温度制御用のマイクロヒータとを形成し、且つ熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレン上に形成したことを特徴とするものである。この熱電式ガスセンサは、触媒の発熱による温度差を、高感度で検知できる熱電変換原理で電圧に変えることで、抵抗変化を用いたガス検出装置と比べて、ドリフトが起こらないことから、特に、低濃度のガス検知に優れた特性を発揮できる。

【0015】

本発明のガス検出センサにおいては、ガスセンサの安定したガス検出を促すために、特に、ガスとの反応が行われる触媒部の温度を触媒反応が安定的に行われるようにするために、触媒部のみをマイクロヒータ部で加熱し、温度制御できるようにすることが重要であり、それにより、センサ素子の高応答性と低消費電力化が可能となる。更に、この触媒部及びマイクロヒータ部は、例えば、シリコン基板上に熱遮蔽のために形成した厚さ $1\mu\text{m}$ 以下のメンブレインに乗せた構造とし、ヒータを薄膜化することで、ヒータ部の熱容量を低減するとともに、ヒータとシリコン基板を空間的に分離することで、シリコン基板への熱伝達を極限まで低減し、それによって、センサ素子の高応答性と低消費電力化が可能となる。

【0016】

本発明では、メンブレインを作製するために、例えば、シリコン基板に対するアルカリ

溶液の異方性エッチング技術が使用される。この技術は、具体的には、シリコン結晶の（１１１）面が他の主要な（１００）面や（１１０）面に比べて著しくエッチング速度が小さいという現象を利用した、シリコン基板の異方性エッチングであり、所謂マイクロシステムの研究で利用されている技術である。これは、実際に駆動するところを小型化することで、低消費電力、高速応答のセンサができるため、気体の流量センサへ応用された技術である。本発明では、基板の基材はシリコンと同効のものであれば同様に使用することができる。

【００１７】

一般的なマイクロガスセンサの構造と大きく異なるマイクロ熱電式水素センサの特徴としては、マイクロヒータの構造とともに、熱電薄膜を同時に形成する点が挙げられる。熱遮蔽のために形成したメンブレインは、１平方ミリメートル位から割れ易くなるため、大きいメンブレインを作るのは極めて難しい。この面積以内に、ヒーターパターン、熱電パターン及びその電極を作り込み、マイクロ熱電式水素センサを作製する。

【００１８】

特に、温度変化の検知においては、局所的な温度差を熱電変換するために、熱電性能の高い材料を用いることでその効率を高めることができる。本発明では、例えば、SiGeの半導体薄膜材料を適用することで、高感度のガス検知が可能となる。また、熱電パターンは、熱電対の片分にすることで、ヒータと熱電薄膜パターンを同じ面上に形成し、且つ、絶縁膜及び電極取り出し用のエッチングウィンドウを極力減らし、より簡単なプロセスで素子を作製する。或いは、熱電対の直列回路を重ねて、より微弱な温度差から大きい電圧出力を出すことも可能であり、この場合、周辺回路を大幅に簡略することができる。

【００１９】

２個以上の複数のメンブレインを作製し、低温部を高温部とは別のメンブレインに設けて、高温部と同じ温度になるようにマイクロヒータで温度制御することで、触媒反応による温度差が周辺の温度変化に影響を受けないようにすることができる。更に、この構造では、オフセット電圧を最小限に抑えることが可能である。

【００２０】

センサ表面の触媒材料の種類を変え、単独又は異種類素子を組み合わせることにより、検知ガスの選択性を与えることが可能であり、それにより、例えば、水素、一酸化炭素、メタン、プロパンの識別が簡単、且つ正確にでき、これらの混合ガスの識別及び定量測定に極めて有用である。

【００２１】

マイクロ素子は、素子を上から見た平面的な配線図だけではなく、幾つかのプロセスを重ねて行うプロセス設計を同時に考慮して設計しなければならない。一般的なマイクロガスセンサの構造と大きく異なるマイクロ熱電式水素センサの特徴としては、マイクロヒータの構造とともに、熱電薄膜を同時に形成する点が挙げられる。素子作製のプロセスには、以下のものを考慮する。

【００２２】

本発明では、熱電薄膜の高温熱処理を考慮し、例えば、熱電薄膜パターンを最初に作製し、その後、白金のヒーターパターン、最後に、金の配線パターンを形成する。熱電薄膜として、SiGeを用いる場合、スパッタ蒸着後に高温まで加熱処理することで、その結晶質を向上させ、熱電性能を高める。ヒータとして使われる白金薄膜は、高温で熱処理するとパターンが崩れて断線するなどが考えられるため、プロセスの順番としては、最初に、SiGeのパターンを形成する。

【００２３】

本発明では、例えば、白金ヒータ形成後に、プラズマ支援CVD（PECVD）法を用いて、酸化膜のSiO₂を絶縁層として形成し、電極接触部のウィンドウを開けてから、金の配線パターンを作製する。ヒータは、酸化物膜との付着力を高めるために、例えば、チタン膜を中間層として用いる。ヒータは、酸化膜、チタンに接触した状態で積層され、ヒータ上に熱的に接触した状態で酸化膜が積層され、この酸化膜上に熱的に接触して触媒

層が形成される。

【0024】

プロセスの最後に、例えば、シリコン基板の背面をウェットエッチングすることでメンブレインを形成する。この場合、強アルカリの水溶液を用いたシリコンの加工技術を用いることができる。

【0025】

ウェットエッチングの後に、例えば、白金触媒を、スパッタ蒸着で形成する。触媒部の形成をウェットエッチングの後の、最後のプロセスにする理由は、高温熱処理、フォトリソグラフィ、エッチング等のプロセスの影響を極力受けなくするためである。

【0026】

本発明は、可燃性の混合ガスからガス種を識別することができ、しかも簡単な構成でシリコンチップ上への集積化、高感度及び高速応答を可能とする新しいタイプのガス検出センサを提供するものである。本発明は、熱電式水素センサのマイクロ素子化を可能とするものであり、この新しいマイクロ熱電式水素センサは、上記のマイクロヒータ付き接触燃焼式ガスセンサが抵抗変化を用いるのに対して、熱電変換原理を用いることから、安定した出力がドリフト無しで得られる長所を有する。

【0027】

また、本発明のマイクロ熱電式水素センサは、触媒燃焼式ガスセンサ（特開2001-99801号公報）とは異なり、マイクロヒータによる触媒温度のかけ方、更に、温度差の取り方が異なることから、異なる性能になる。本発明のマイクロヒータは、触媒温度を細かく制御することより、触媒そのものにガスの選択性を与えることで、簡単な素子でより選択性を高めるガスセンサとなる。また、熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレイン上に形成することで、高速応答及び高感度の濃度計測を可能にするガスセンサ素子が実現できる。

【0028】

より詳細に説明すると、図4に、室温における熱電式ガスセンサの電圧信号と高温部と低温部の温度差との応答特性を示す。電圧信号は温度差の変化と同じ応答を示すことから、応答特性は、主に表面の温度差の変化によることが分かる。図4（a）の左の電圧信号（左横軸）と温度変化分（右横軸）は水素ガスに応答し、すぐフラットになり、濃度計測が可能になる。これは、図4（b）の高温部と低温部の各々の温度変化とは異なる。もし、高温部だけが温度上昇し、低温部は基板の温度、つまり室温に固定されてしまうと、同じく高温部と低温部の温度差といっても、図4（b）のように緩やかな変化となり、図4（a）のような応答特性は得られない（日本セラミックス協会学術論文誌、申　ウソク他、2002年11月号995～998項、W. Shin, et.al., "Li and Na-Doped NiO Thick Film for Thermoelectric Hydrogen Sensor", Journal of Ceramic Society of Japan, 110 (11) pp.995-998 (2002)）。

【発明の効果】

【0029】

本発明により、（1）マイクロ素子化された熱電式ガスセンサを提供することができる、（2）マイクロヒータにより触媒温度を細かく制御できる、（3）それにより、触媒そのものにガス選択性を与えることができる、（4）簡単な素子でより選択性を高めたガスセンサを提供できる、（5）熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレイン上に形成することで、高速応答及び高感度の濃度測定が可能となる、という格別の効果が奏される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【実施例1】

【0031】

一般的なマイクロガスセンサの構造と大きく異なるマイクロ熱電式ガスセンサの特徴と

しては、マイクロヒータの構造とともに、熱電薄膜を同時に形成する点が挙げられる。熱遮蔽のために形成したメンブレインは、1平方ミリメートル位から割れ易くなるため、大きいメンブレインを作るのは極めて難しい。そこで、本実施例では、この面積以内に、ヒーターパターン、熱電パターン及びその電極を作り込み、マイクロ熱電式水素センサを作製した。

【0032】

(1) 基板

マイクロセンサの作製では、シリコンの異方性エッチングを用いるために、基板の選択及びエッチング止め膜の作製が重要である。本実施例では、凡そ $300\mu\text{m}$ の厚みの(100)面のシリコン基板に、酸化膜及び窒化膜を形成した。酸化膜は 1000°C のウェット条件で成長させた熱酸化膜で、その厚みを 80nm とした。窒化膜はLPCVD法で、反応温度 800°C で厚み 250nm まで成長させた。これらの条件は、最後に、これらの多層膜がメンブレインとなることを考慮し、熱応力を最小限にしたものである。

【0033】

SiGeの熱電薄膜を蒸着する前に、基板の上部全面にPECVDを用いてシリカ酸化物膜を形成した。酸化物の膜厚は 250nm にした。膜厚はエリプソメーターで確認したのち、後から破断面を電子顕微鏡で確認した。

【0034】

(2) 熱電膜スパッタ蒸着

まず、SiGe合金(Si80%、Ge20%)に、リン又はホウ素を1%混合し、遊星ボールミルにて平均粒径数 μm 以下に粉砕し、成型体にしてから、 1000°C で、5時間焼結(ホットプレス法)して焼結体を作製した。この焼結体をスパッタ用のターゲットとして用いた。このターゲットを用いて、高周波(RF)スパッタ装置を用いてSiGe系の熱電変換材料の成膜を行った。スパッタ条件は、蒸着圧力を約 $1.7\times 10^{-1}\text{Pa}$ 、スパッタ出力を 150W とした。この条件で60分スパッタ蒸着して、約0.3マイクロメートル程度の膜を形成した。膜の厚みはエリプソメーターで確認したのち、電子顕微鏡を用いて、その破断面の直接観察から求めた。

【0035】

(3) 絶縁膜形成と熱処理

スパッタ蒸着したSiGe薄膜と白金のヒータとの絶縁のために、PECVDを用いて、約 300nm の酸化膜を蒸着した。プラズマCVD法は、チャンバー内に原料ガス(この場合は、酸化ケイ素を作るために、TEOSという原料を使用した)を供給し、電極間に高周波電圧を印加することでプラズマを発生させ、基板上で化学反応を起こさせることにより生成された物質を堆積させ、成膜する方法である。

【0036】

その後、アルゴン雰囲気の中に入れて、 900°C で約5時間加熱処理することで、結晶性を向上させたSiGe薄膜及び酸化膜を作製した。後から酸化膜の一部をエッチングで取り除き、電極との接触部(ウィンドウと称する)を形成した。この際、ウィンドウのパターンは、フォトリソグラフィーを用いて形成した。

【0037】

(4) 白金ヒータ薄膜の成膜

リフトオフ方法とスパッタ蒸着法で白金ヒータを作製した。リフトオフ加工は、エッチング不可能又は困難な薄膜のパターニングに用いられる。リフトオフ加工とは、目的とするパターンの逆パターンを、基板上に金属、フォトレジストなどで構成し、目的薄膜を蒸着後、不用部分を金属、フォトレジストと共に除去し、目的パターンを残す方法である。まず、フォトレジストで逆パターンを作製し、スパッタ蒸着で、チタン 60nm 、白金 250nm を蒸着した後、リムーバーでパターン以外の部分を除去した。

【0038】

(5) 絶縁膜形成及びウィンドウ開け

SiGe薄膜と、白金のヒータと、配線金属と、触媒との絶縁のために、PECVDを

用いて、約300nmの酸化膜を蒸着した。また、その一部をドライエッチングで取り除き、ウィンドウを形成した。ドライエッチングには、反応性イオンエッチング（RIEエッチング）を用いた。RIEエッチングは、装置に導入したガスに高周波電力を印加してプラズマ状態とし、そこで生じた+イオンを加速して、基板に衝突させ、エッチング（物理化学的に削る）反応を促進させる技術であり、ガスの圧力を数Pa（数十mTorr）以下にすると、イオンの運動方向が揃うので、削りたい（基板に垂直）方向に加工できる。これを異方性エッチングと呼び、半導体の微細加工には不可欠な方法である。

【0039】

エッチング現象を生じるには、原則として、削りたいものとガスが反応してできる生成物が揮発性物質になることが必要であり、導入ガスには、基板材料と反応しやすく揮発性物質を作りやすいフッ素、塩素などのハロゲンを含む化合物を用いた。酸化物をエッチングするために、 CHF_3 ガス及び CH_4 ガスを用いた。酸化膜のエッチングは、 $\text{CHF}_3 = 30\text{ccm}$ 、 $\text{CF}_4 = 80\text{ccm}$ 、圧力=6Pa、RF出力=100Wの条件でRIEエッチングを行った。

【0040】

例えば、後から述べる窒化膜をエッチングする際には、 CH_4 導入ガスとし、プラズマ励起でF（原子）を生じることで、窒化膜（固体）とFが反応し、 SiF_4 等の気体となって除去される反応を利用した。電極及び金属配線となる金のパターンは、リフトオフ方法とスパッタ蒸着法で作製した。まず、フォトレジストで逆パターンを作製し、スパッタ蒸着で、チタンを60nm、金を300nmと蒸着した後、リムーバーでパターン以外の部分を除去した。

【0041】

（6）ウェットエッチング

基板の下面の窒化膜の一部のパターンを取り除き、窒化膜が取り除かれたところからウェットエッチングできるようにした。これをウェットエッチングマスクとも呼ぶ。パターンはフォトリソグラフィで作製し、窒化膜の除去はRIEエッチング手法で行った。 $\text{CF}_4 = 80\text{ccm}$ 、圧力=6Pa、RF出力=100Wの条件でRIEエッチングを行った。窒化物で保護されてない、且つ、エッチングに露出させたくない所、例えば、基板のエッジ、上部面等はワックスを塗って保護した後、これを50%のKOH水溶液に浸漬してウェットエッチングを行った。溶液の温度は80℃の条件で、約5時間でシリコン基板がエッチングできた。これを、エッチング速度を予測した上、所定時間経過後、取り出し、蒸留水で洗浄した。

【0042】

（7）触媒薄膜のスパッタ蒸着

上記プロセスを終えた素子表面の一部に、触媒薄膜をスパッタ蒸着で形成した。薄膜をパターンとして形成させるために、素子の上にメタルマスクを載せてスパッタ蒸着を行った。触媒材料については、水素検知のために、白金触媒を用いた。白金ターゲットを用いて、高周波（RF）スパッタ装置で、蒸着圧力を約 $2 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 、スパッタ出力・時間を100Wで3分として、スパッタ蒸着することにより、触媒膜を作製し、熱電式ガスセンサを作製した。

【産業上の利用可能性】

【0043】

以上詳述したように、本発明は、マイクロ素子化された熱電式ガスセンサに係るものであり、本発明により、マイクロ素子化された熱電式ガスセンサを提供することができる。本発明の熱電式ガスセンサでは、マイクロヒータにより触媒温度を細かく制御できるので、それにより、触媒そのものにガス選択性を与えることができる。本発明により、簡単な素子でより選択性を高めたガスセンサを提供できる。また、本発明では、熱電薄膜の高温部と低温部を同じメンブレイン上に形成することで、高速応答及び高感度の濃度測定が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 4 】

【図 1】 マイクロ熱電式ガスセンサの断面図を示す。

【図 2】 メンブレインが二つのマイクロ熱電式ガスセンサの断面図を示す。

【図 3】 マイクロ熱電式ガスセンサの上面図を示す。

【図 4】 アルミナ基板上に形成した熱電式水素センサの室温 25℃に於ける水素濃度 1%に対する応答特性。a) は電圧信号 V_s , と、高温部と低温部の温度差 ΔT , を示し、b) は高温部、低温部の各々の温度変化を示す。

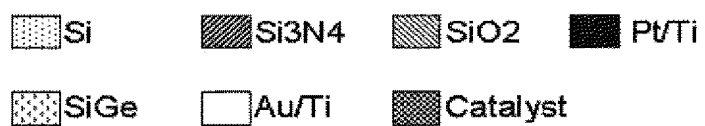
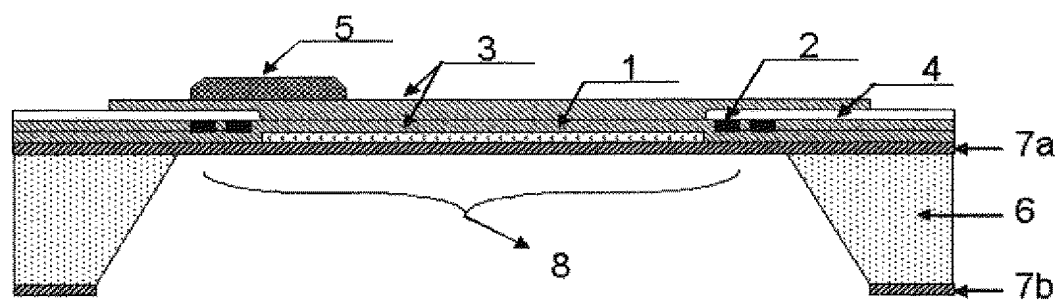
【符号の説明】

【 0 0 4 5 】

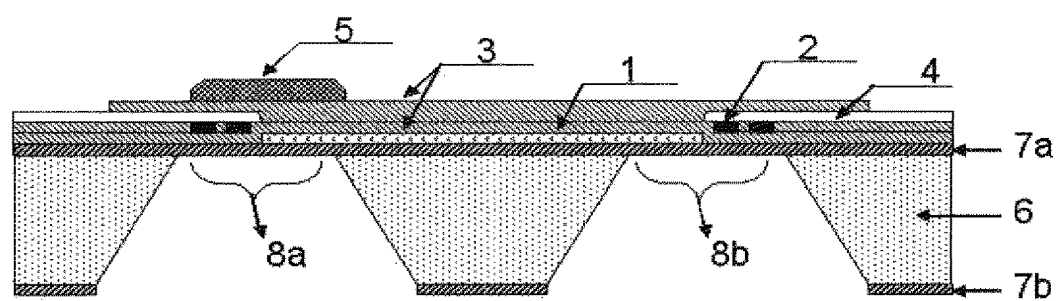
- 1 熱電変換材料膜
- 2 ヒータ
- 3 絶縁層
- 4 電極・配線
- 5 触媒
- 6 シリコン基板
- 7 a、7 b 窒化物・酸化物の多層膜
- 8 a、8 b メンブレイン

【書類名】 図面

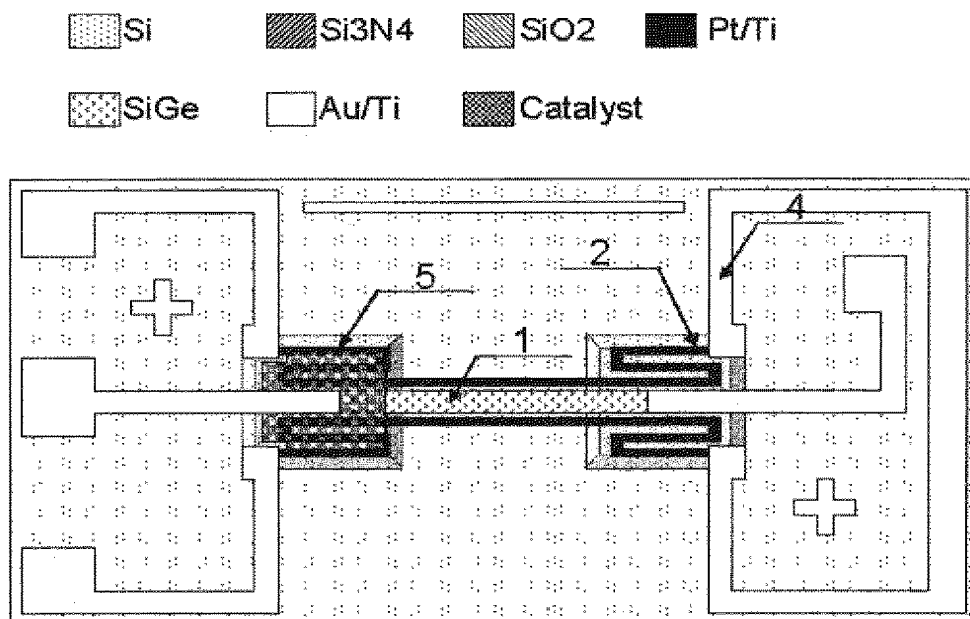
【図 1】



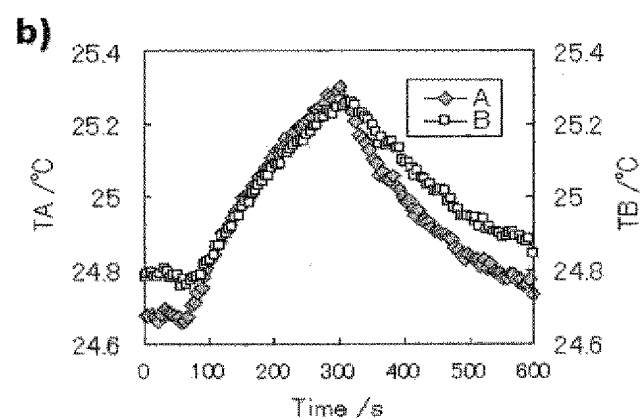
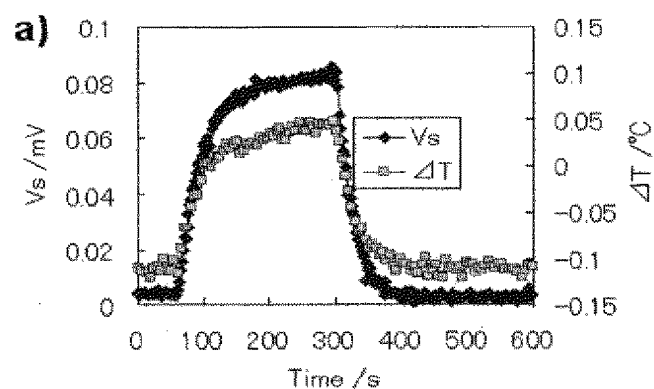
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【課題】 可燃性の混合ガスからガス種を識別することができ、しかも簡単な構成で且つ安価な接触燃焼式マイクロガスセンサを提供する。

【解決手段】 熱電変換部と、マイクロヒータと、このマイクロヒータ上に形成され且つこのマイクロヒータによって温められる、可燃性ガスを触媒燃焼する触媒として作用する触媒層と、これらのための電極パターンを備えるセンサ検出部が、所定の厚さのメンブレイン上に形成された、低消費電力、高感度の濃度測定、及び高速応答を可能にするマイクロ熱電式ガスセンサ。

【効果】 マイクロ素子化された熱電式ガスセンサを提供できる。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 2004001777
【提出日】 平成17年 3月16日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004- 75982
【補正をする者】
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【代表者】 吉川 弘之
【連絡先】 部署名 独立行政法人産業技術総合研究所 産学官連携部門中部
産学官連携センター 担当者 濱川浩司 電話番号 052-
736-7047
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 申 ウソク
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 伊豆 典哉
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 松原 一郎
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 村山 宣光
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 田嶋 一樹
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
【氏名】 邱 法斌
【その他】 誤認により発明者（邱 法斌）の氏名を誤記したため上記の通り
訂正します。

出願人履歴

3 0 1 0 2 1 5 3 3

20010402

新規登録

5 0 3 0 6 3 7 6 6

東京都千代田区霞が関 1－3－1

独立行政法人産業技術総合研究所